

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-177949

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D 8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平3-359996

(22)出願日 平成3年(1991)12月27日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 佐藤 威

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 追記型光記録媒体

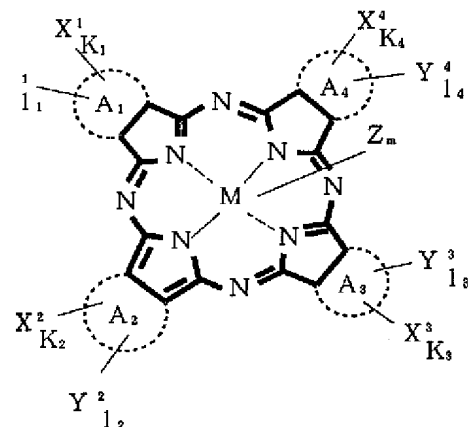
## (57)【要約】

【目的】本発明は、化学的、物理的に安定でレーザー光線により高感度で記録、再生できる安価な特定のフタロシアニン系化合物を用いた光学記録媒体を提供するものである。

【構成】基板上に一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種類以上を記録層に含有し、レーザー光によって情報を書き込んだり、読み取ったりすることが可能な光学記録媒体。さらには、透明基板／記録膜層／反射膜層／保護膜の4層構造からなり、コンパクトディスクフォーマット信号またはコンパクトディスク-ROMフォーマット信号の記録を行なう追記型光ディスクにおいて、その記録膜層が下記一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種類以上より構成されることを特徴とするコンパクトディスク対応またはコンパクトディスク-ROM対応の追記型光学記録媒体。

一般式

【化1】



1

2

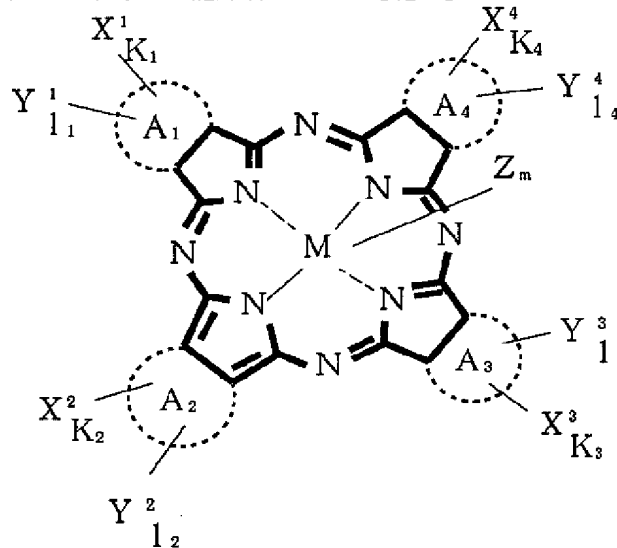
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に下記一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に\*

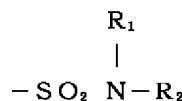
\*含有してなることを特徴とする追記型光記録媒体。

一般式〔1〕

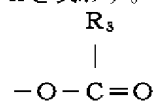
【化1】



〔式中、環A<sub>1</sub>～A<sub>4</sub>はそれぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環を表わす。置換基X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に



で示される基を表わす。置換基Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエーテル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。K<sub>1</sub>～K<sub>4</sub>は置換基X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>の置換数でそれぞれ独立に0～6の整数を表わすが、すべてが同時に0になることはない。l<sub>1</sub>～l<sub>4</sub>は置換基Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>の置換数でそれぞれ独立に0～6の整数を表わす。中心金属Mは、Si、Snを表わす。置換基Zは、



を表わす。mは置換基Zの置換数で1～2の整数を表わす。ここでR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリ

※ールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエーテル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。R<sub>3</sub>は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表わす。

【請求項2】 透明基板／記録層／反射層／保護層からなり、コンパクトディスクフォーマット信号またはコンパクトディスクROMフォーマット信号の記録を行なう追記型光ディスクにおいて、その記録層が上記一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有してなることを特徴とするコンパクトディスク対応またはコンパクトディスクROM対応の追記型光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レーザー光によって情報を書き込んだり、読み取ったりすることが可能な光記録媒体に関するものである。さらに詳しくは、コンパクトディスク（CD）対応またはコンパクトディスクROM（CD-ROM）対応の追記型光ディスク、光カード、等追記型光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、レーザー光線を用いて情報を記録する媒体には種々のものがあるが、その一つにレーザー光線を基板上の記録層に照射することによって、照射部分を局部的に加熱し、融解、蒸発または分解等の物理的あるいは化学的变化を起こさせ情報を記録するものがある。これまで基板上の記録層として、As、Te、S

e、Ti等の金属や合金の薄膜層が使用されてきた。このような記録層を有する記録媒体は、一般に比較的書き込み感度が高く、また記録再生の光学系が小型にできる半導体レーザーにも適用することができるが、熱伝導率が高い等の理由で記録時にレーザー光線のエネルギーを効率よく利用できない。またこれらの記録層は化学的に不安定であり、空气中で劣化されることが問題であった。

【0003】このため、特開昭57-82093号公報、特開昭58-56829号公報、特開昭60-89842号公報、特開昭60-150243号公報や米国特許4,492,750等により、記録層として有機薄膜層を用い、比較的長波長の例えば780nm以上のレーザー光線により情報の書き込みや読み取りを行なう光記録媒体が提案された。このような光記録媒体では、記録再生系的小型化が可能な半導体レーザーによる融解、蒸発、分解などによって、有機薄膜層に容易に微小な凹部(ピット)を形成させることができるものの、半導体レーザー光線に対する吸光係数が小さく、記録感度が十分でないため光記録媒体として完全に満足できるものは開発されていないのが実状である。

【0004】また、集光レーザー光による情報記録媒体の中で、オーディオ等の音楽再生用としてコンパクトディスク(CD)、コンピューター用ROMとしてCD-ROMが広く普及しているが、このようなROMおよびCD-ROMは、通常ポリカーボネート等の透明基板表面にCDフォーマット信号またはCD-ROMフォーマット信号を有するピット列を射出成形時に形成し、その上からアルミニウムまたは金等を蒸着あるいはスパッタリングにより反射膜として設け、さらに保護層をコートして作成する。

【0005】このようにして作成した光ディスクの基板の裏面から再生レーザー光(780nm半導体レーザー光)を照射して、ピットの凹凸による反射率の変化から各信号を読み取り、情報を再生するものである。しかし、このようなCDまたはCD-ROMは再生専用であり記録ができないため追記型光ディスクあるいは書換え可能な光磁気ディスク等のような編集機能がないという不都合があった。

【0006】一方、編集機能を有する追記型光ディスクあるいは光磁気ディスクとしては、Te等カルコゲナイト系化合物、希土類金属化合物もしくはシアニン化合物等の有機色素等を記録層としたものが実用化されている。しかしながら、これらの光ディスクは、基板面からの反射率が30~40%である。

【0007】このため、現在のCDの国際規格であるレッドブックに記載されている基板面からの反射率70%

以上には到達しておらず、現状のまま広く普及しているCDあるいはCD-ROMの再生装置により信号の再生を行なうことはできないという問題点がある。このような問題点を解決するために、シアニン化合物等の記録層の上に金等の反射層を設けて、基板面反射率で70%以上を確保して780nm半導体レーザー光でCDフォーマットあるいはCD-ROMフォーマット信号を記録し、CDまたはCD-ROMの再生装置で情報を読み出す光ディスクおよび方法が提案されている。

【0008】しかしながら、一般にシアニン化合物は光安定性が悪いいため、CDのような単板構成で直接太陽光にさらされるような使用条件下では、記録の信頼性に問題が生じる可能性がある。そのため、シアニン化合物に代えて、化学的、物理的安定性の優れたフクロシアニン系化合物を記録膜材料に使用する試みが検討されている。このフクロシアニン系化合物の場合には、熱的にも安定なため記録感度が低く、さらに吸収バンドが非常にシャープであるため、CDまたはCD-ROMドライブのピックアップに搭載される半導体レーザーの発振波長の許容範囲(780~810nm程度)で安定した光学特性(反射率および吸収)を得ることが困難であり、記録感度の波長依存性が大きく、汎用性のある追記型光ディスクになりにくいという問題点がある。

【0009】従って、現状では安定性に優れ、さらに記録特性も良好なCDまたはCD-ROM対応の追記型光ディスクは提供されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、化学的、物理的に安定でレーザー光線により高感度で記録、再生できる安価な特定のフクロシアニン系化合物を用いた光記録媒体を提供するものであり、CD型光記録媒体については従来の追記機能、編集機能を有するCDあるいはCD-ROMの持つ欠点を解決し、780~810nmの波長範囲で完全に記録再生が可能なレッドブック、オレンジブックに準拠した光ディスクを提供するものである。

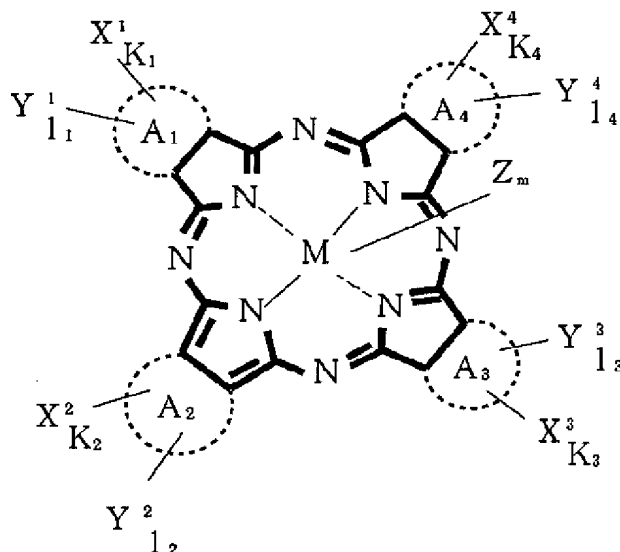
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討を行なった結果、基板上に特定のフクロシアニン系化合物を含有する記録層を持つ光記録媒体が優れた種々の特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。第一の発明は、下記一般式[1]で示されるフクロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有してなることを特徴とする追記型の光記録媒体である。

【0012】一般式[1]

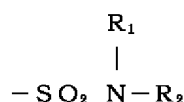
【0013】

【化2】



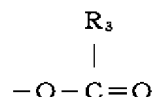
【0014】〔式中、環A<sub>1</sub>～A<sub>4</sub>はそれぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環を表わす。置換基X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、

【0015】



で示される基を表わす。置換基Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエーテル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。K<sub>1</sub>～K<sub>4</sub>は置換基X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>の置換数でそれぞれ独立に0～6の整数を表わすが、すべてが同時に0になることはない。l<sub>1</sub>～l<sub>4</sub>は置換基Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>の置換数でそれぞれ独立に0～6の整数を表わす。中心金属Mは、Si、Snを表わす。置換基Zは、

【0016】



【0017】を表わす。mは置換基Zの置換数で1～2の整数を表わす。ここでR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアル

\*キルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエーテル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。R<sub>3</sub>は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表わす。

【0018】第二の発明は、透明基板／記録層／反射層／保護層からなり、コンパクトディスクフォーマット信号またはコンパクトディスクROMフォーマット信号の記録を行なう追記型光ディスクにおいて、その記録層が上記一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有してなることを特徴とするコンパクトディスク対応またはコンパクトディスクROM対応の追記型光記録媒体である。

【0019】本発明の記録層が、一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物の記録層により構成されることについては、まず第一の特徴として、一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物は、導入されたスルホンアミド基により、汎用の有機溶媒（例えばメタノールやエタノール）に高い溶解性を持つようになり、スピンコート法による記録層の作成が容易となる。またスルホンアミド基の効果により吸収波長が長波長にシフトし、記録レーザーの発振波長域に吸収を有するようになり、適切な記録感度を与える位置に記録媒体の吸収を調整し、記録レーザーのエネルギーを有効に活用することができる。とともに、記録感度の波長依存性をも調整することができる。

【0020】第二の特徴は、中心金属からフタロシアニンの分子平面の垂直方向に導入された置換基を有するアシル基（軸方向置換基、または軸配位子）の効果によって、さらに溶解性が増すとともに、フタロシアニン系化合物の分解温度が低温側に大きくシフトするため、これ

らのフタロシアニン系化合物を記録膜に用いた場合、記録感度が大幅に向上する。また軸方向置換基の立体的、電気的な効果によって、記録膜上でフタロシアニン分子どうしの会合を抑制するため、高い分子吸光係数を示すとともに、最大反射率を示す点が半導体レーザーの発振波長域に近づくため、例えばコンパクトディスク対応の追記型光ディスクとして用いる場合には、ディスクとしてオレンジブックの規格である65%以上の反射率を確保することができる等の特徴を有する。

【0021】本発明の一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物に導入される $Y^1 \sim Y^4$ を構成する原子および基の代表例としては、置換基を持たない場合に相当する水素原子をはじめ、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素があり、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基、フタルイミドメチル基等を、置換基を有してもよいシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロブチル基等を、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等があり、置換基を有してもよいアラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基等を、置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリクロロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロプロボキシ基、ペンタフルオロプロボキシ基、ヘキサフルオロイソプロボキシ基、オクタフルオロペントキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等を、置換基を有してもよいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-*tert*-ブチルフェノキシ基、フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、トリフルオロメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等があり、置換基を有してもよいアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基等を、置換基を有してもよいアリールチオ基としては、フェニルチオ基、*p*-ニトロフェニルチオ基、*p*-*tert*-ブチルフェニルチオ基、フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、トリフルオロメチルチオフェニル基、ナフチルチオ基等があり、置換基を有してもよいアシル基としてはアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基等を、置換基を有してもよい複素環残基としては、ピリジル基、フリル基、チアゾリル基、ピペラジニル基、モルホルル基、トリアジニル基等があり、置換基を有してもよいポリエーテル基としては、ジエチレングリコールモノエチル基、トリエチレ

ングリコールモノブチル基等を、アミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、モノブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジエチルアミノプロピルアミノ基等がそれぞれ挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】本発明の一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物に導入される $R_1$ 、 $R_2$ を構成する原子および基の代表例としては、置換基を持たない場合に相当する水素原子をはじめ、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素があり、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基、フタルイミドメチル基等を、置換基を有してもよいシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロブチル基等を、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等があり、置換基を有してもよいアラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基等を、置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリクロロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロプロボキシ基、ペンタフルオロプロボキシ基、ヘキサフルオロイソプロボキシ基、オクタフルオロペントキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等を、置換基を有してもよいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-*tert*-ブチルフェノキシ基、フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、トリフルオロメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等があり、置換基を有してもよいアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基等を、置換基を有してもよいアリールチオ基としては、フェニルチオ基、*p*-ニトロフェニルチオ基、*p*-*tert*-ブチルフェニルチオ基、フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、トリフルオロメチルチオフェニル基、ナフチルチオ基等があり、置換基を有してもよいアシル基としてはアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基等を、置換基を有してもよい複素環残基としては、ピリジル基、フリル基、チアゾリル基、ピペラジニル基、モルホルル基、トリアジニル基等があり、置換基を有してもよいポリエーテル基としては、ジエチレングリコールモノエチル基、トリエチレングリコールモノブチル基等を、アミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、モノブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジエチルアミノプロピルアミノ基等がそれぞれ挙げられるが、これらに限定されるものではない。

い。

【0023】本発明の一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物に導入される $R_3$ を構成する原子および基の代表例としては、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、 $n$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基、フタルイミドメチル基等を、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、 $p$ -ニトロフェニル基、 $p$ - $tert$ -ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等があり、置換基を有してもよいアラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基等がそれぞれ挙げられるが、これらに限定されるものではない。

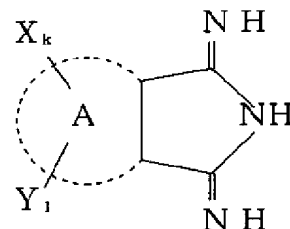
【0024】上記一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。

【0025】すなわち、下記一般式〔2〕で示される1,3-ジイミノイソインドリン化合物、あるいは、相当するフタル酸無水物類、フタルイミド類、またはフタロニトリル類と各種金属塩を出発原料として常法によ

り、一般式〔3〕で示されるフタロシアニン系化合物を製造できる。また置換基を持たないフタロシアニン系化合物に後から相当する置換基を導入したり、ある特定の置換基を持つフタロシアニン系化合物の化学的な置換基変換によっても得ることができる。

【0026】一般式〔2〕

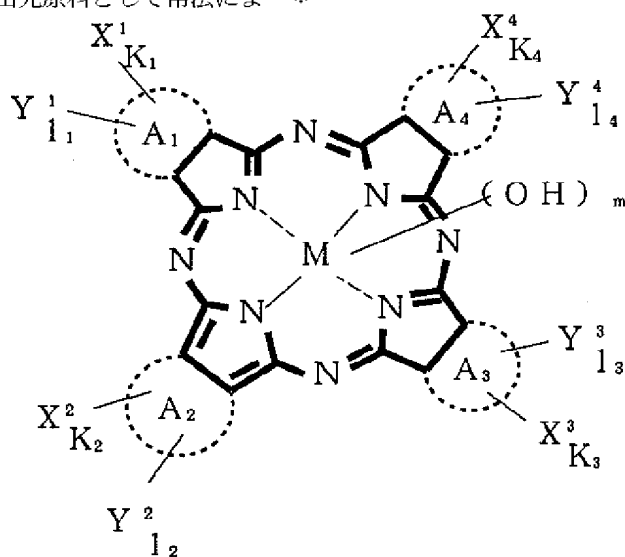
【化3】



【0027】〔式中、環A、X、Y、K、 $l$ はそれぞれ一般式〔1〕における環 $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ と同じ意味を表わす。〕

【0028】一般式〔3〕

【化4】



【0029】〔式中、環 $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ 、M、 $m$ はそれぞれ一般式〔1〕における環 $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ 、M、 $m$ と同じ意味を表わす。〕

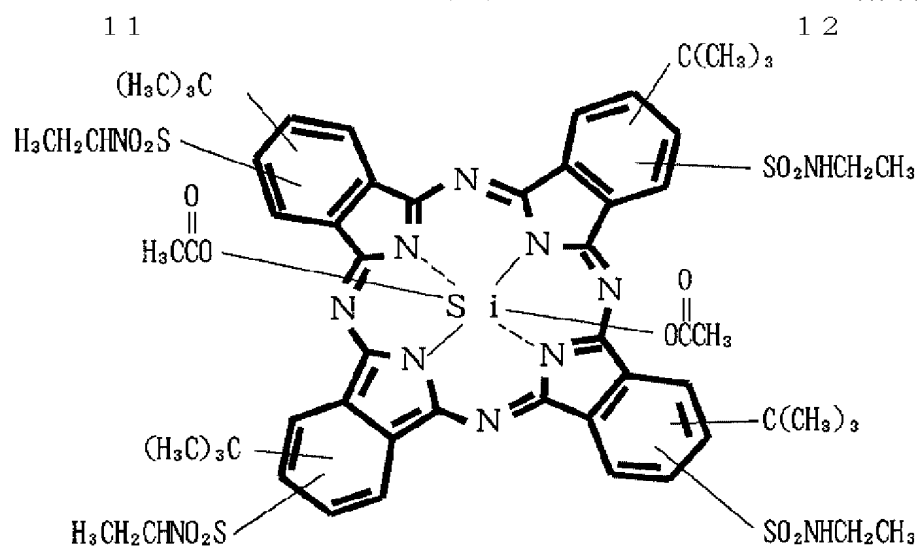
【0030】次に、得られた一般式〔3〕で示されるフタロシアニン系化合物に、種々のアシル化剤を反応させることにより、一般式〔1〕で示されるフタロシアニン※

※系化合物を製造することができる。

【0031】本発明で使用される一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物の代表的な例として下記に示すフタロシアニン系化合物(a)～(j)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

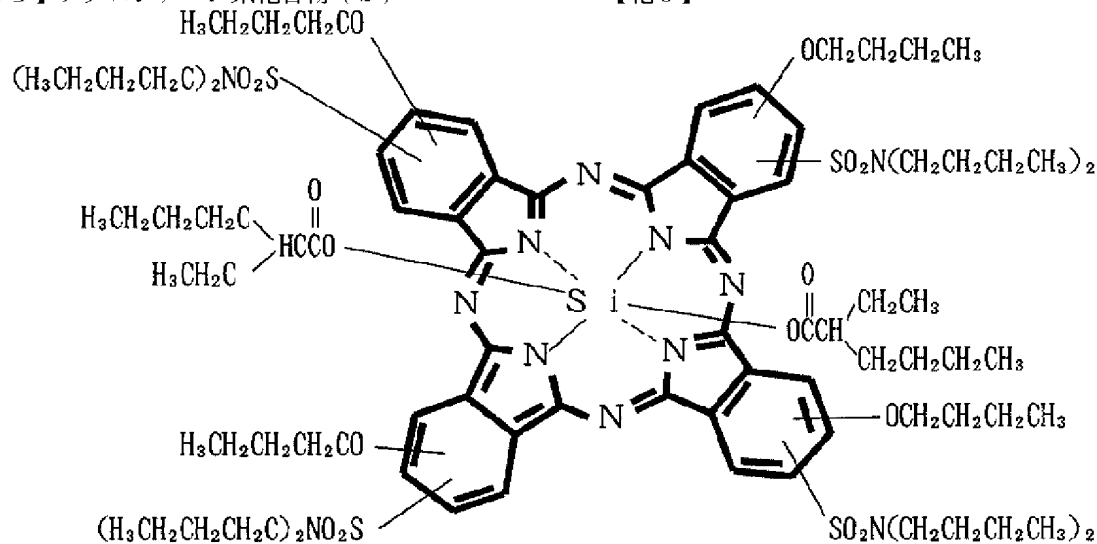
【0032】フタロシアニン系化合物(a)

【化5】



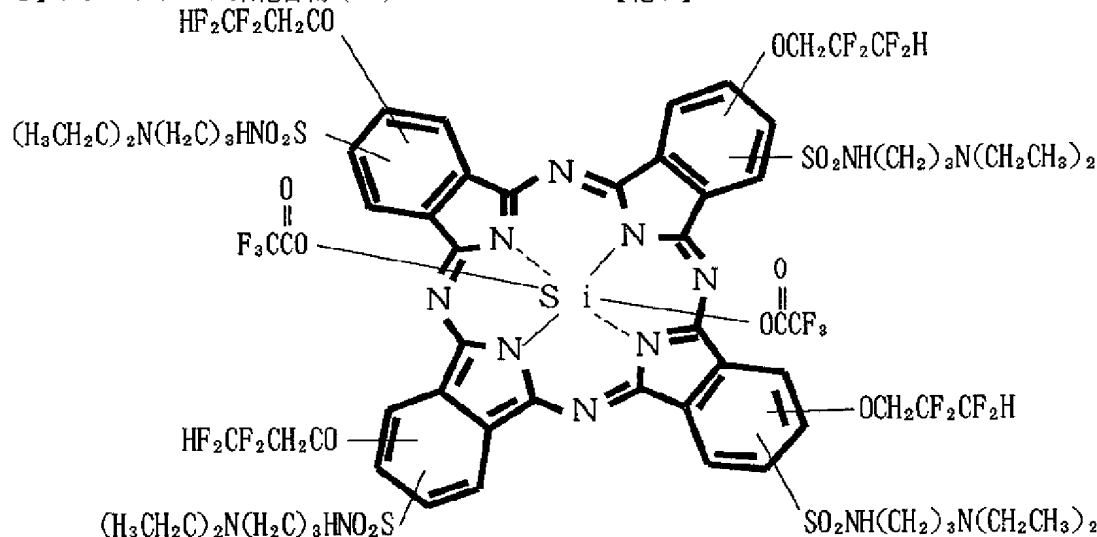
【0033】フタロシアニン系化合物 (b)

\* \* 【化6】



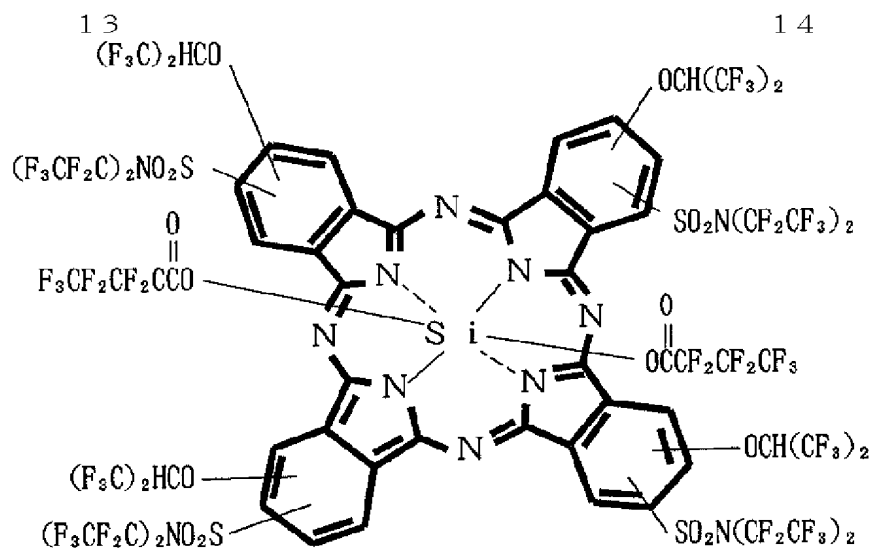
【0034】フタロシアニン系化合物 (c)

\* \* 【化7】



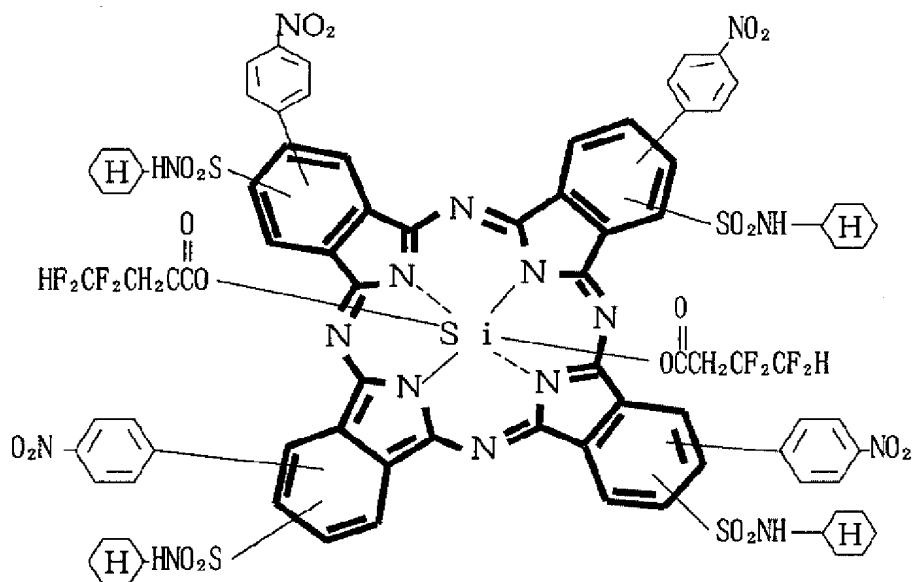
【0035】フタロシアニン系化合物 (d)

★50★ 【化8】



【0036】フタロシアニン系化合物(e)

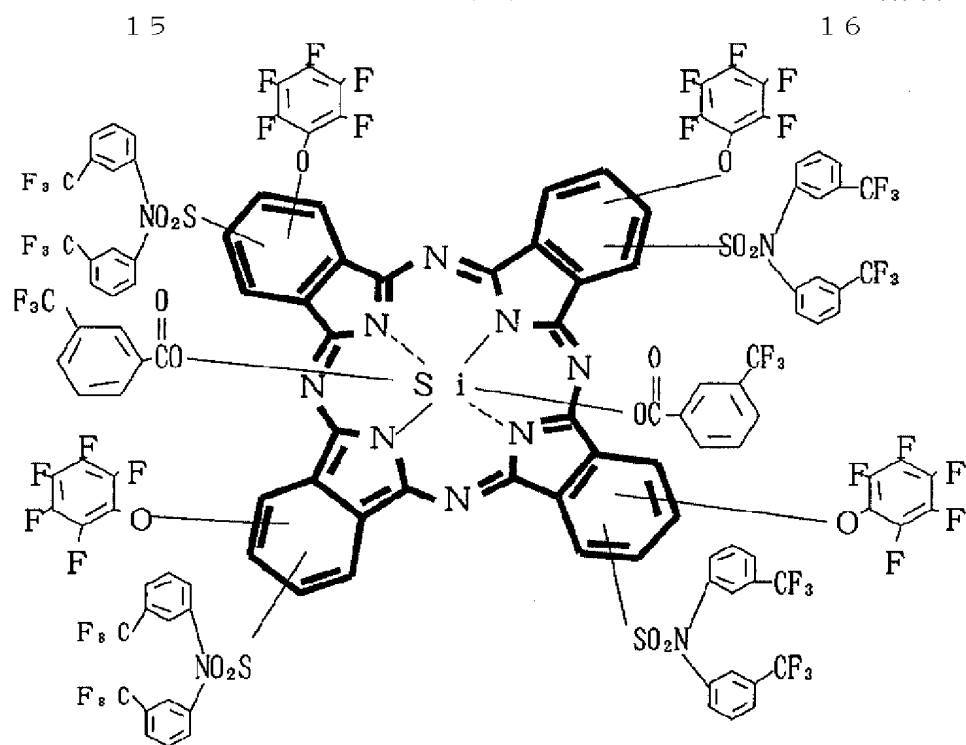
\* \* 【化9】



【0037】フタロシアニン系化合物(f)

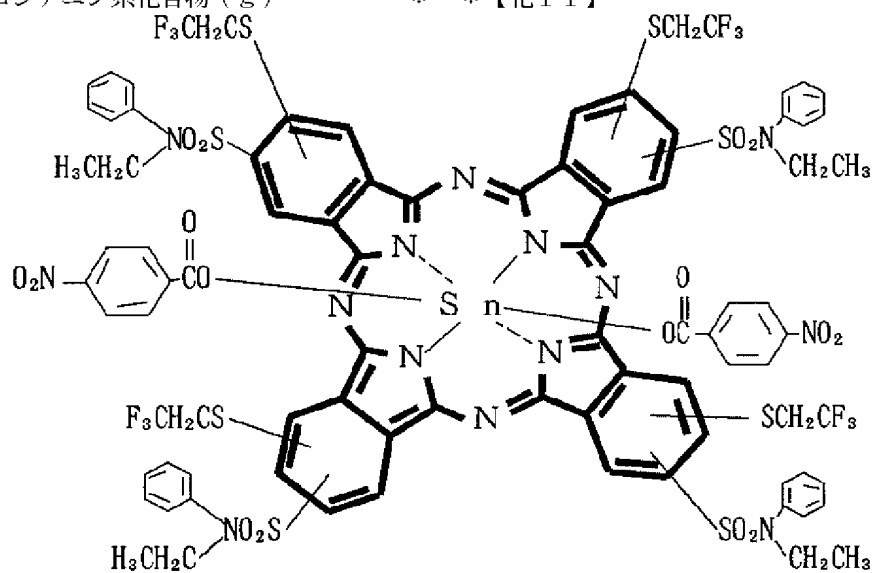
\* \* 【化10】





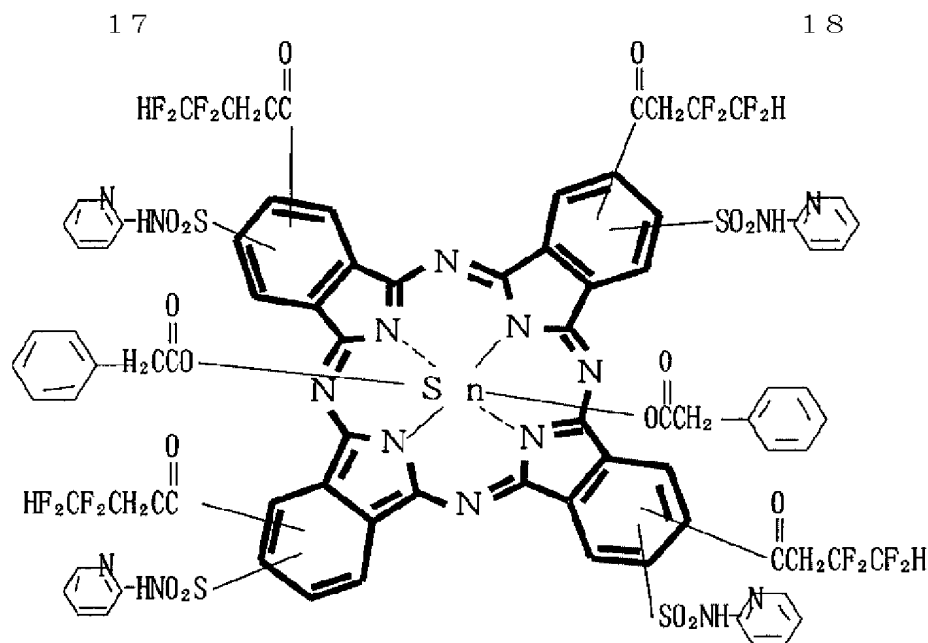
【0038】フタロシアニン系化合物 (g)

\* \* 【化11】



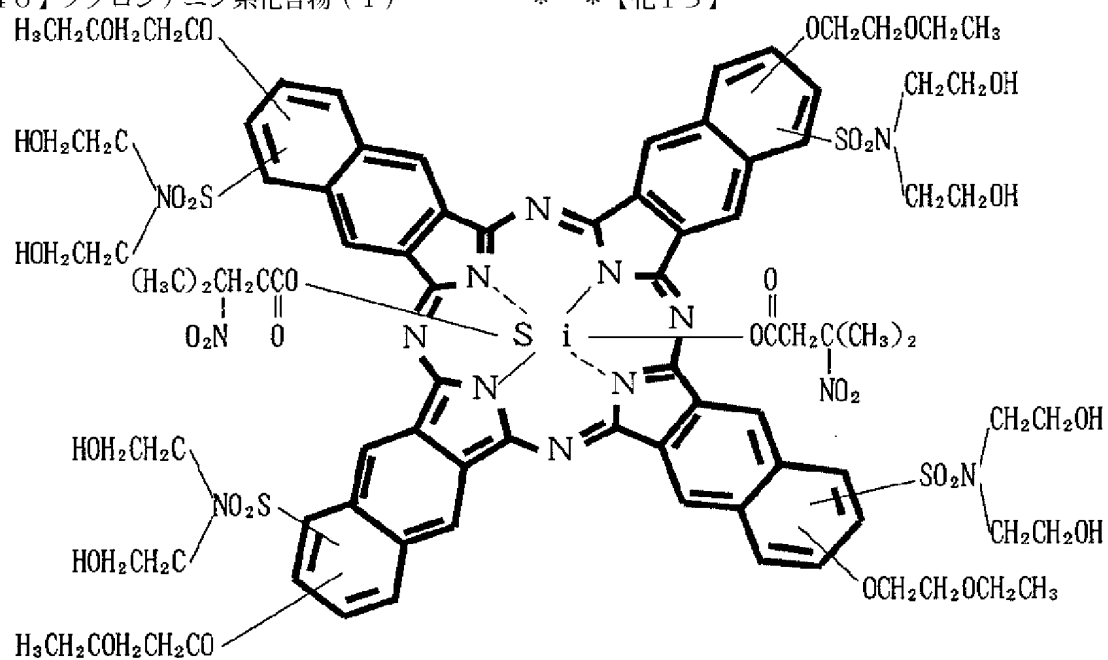
【0039】フタロシアニン系化合物 (h)

※40※ 【化12】



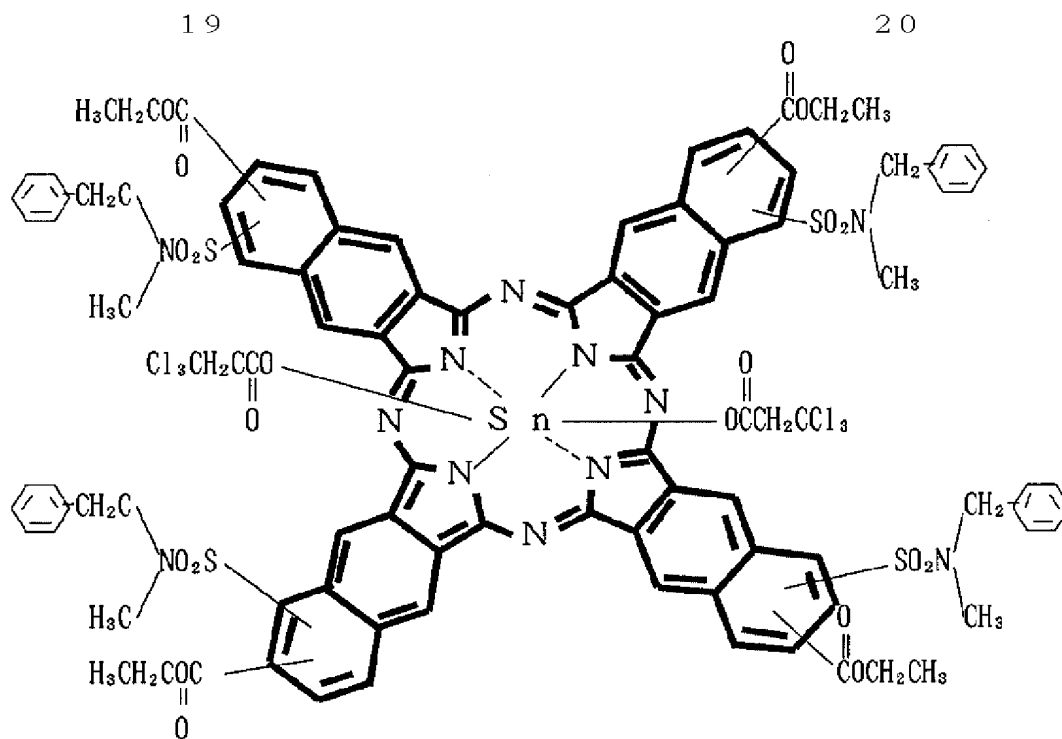
【0040】フタロシアニン系化合物(i)

\* \* 【化13】



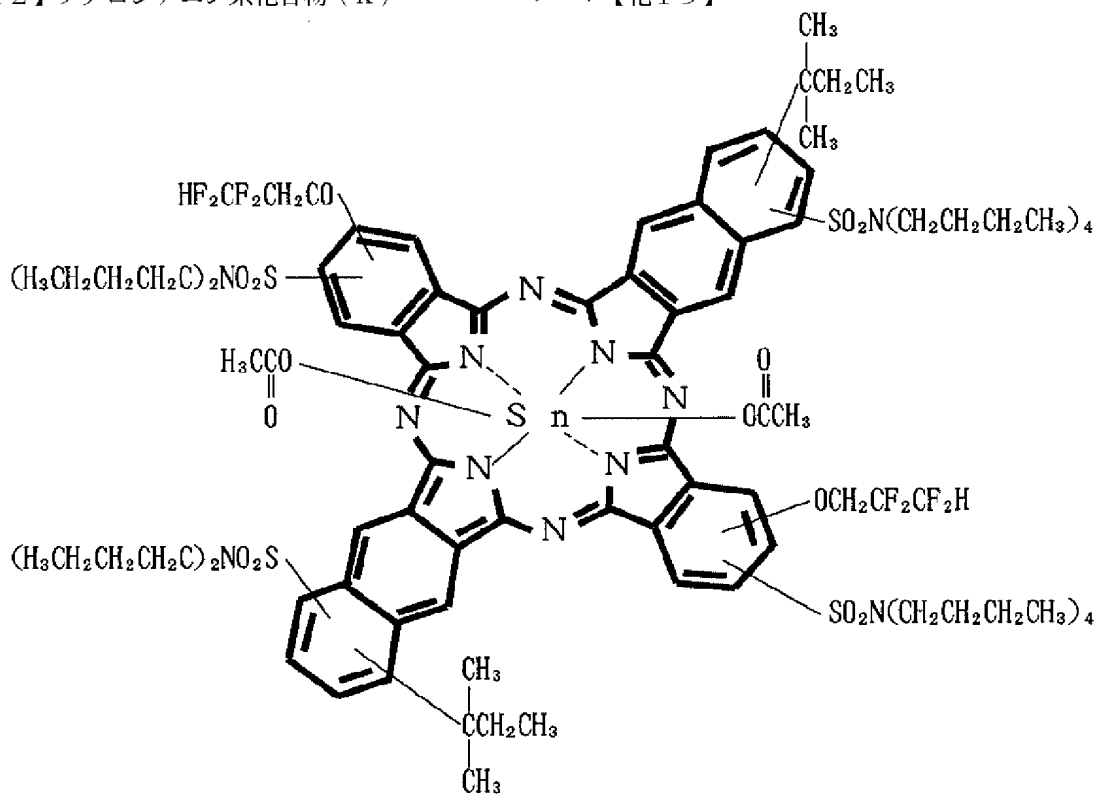
【0041】フタロシアニン系化合物(j)

\* \* 【化14】



【0042】フタロシアニン系化合物(k)

\* \* 【化15】



【0043】本発明における一般式〔1〕で示されるフタロシアニン系化合物を用いた記録膜には、記録膜の耐光性、耐環境性等の安定性、繰返し再生の安定性をさらに向上させる目的で、酸素クエンチャー、紫外線吸収剤等の添加剤を加えてもよい。

※【0044】本発明において用いられる透明基板としては、信号の書き込みや読み出しを行なうために光の透過率が好ましくは85%以上であり、かつ光学異方性の小さいものが望ましい。例えば、ガラスまたはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリア

## 21

ミド樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えばポリ-4-メチルペンテン等）、ポリエーテルスルホン樹脂等の熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂、アリル樹脂等の熱硬化性樹脂を用いた基板が挙げられる。これらの中で、成型のしやすさ、案内溝やアドレス信号等の付与のしやすさなどから前記した熱可塑性樹脂が好ましい。

【0045】本発明においては、これらの透明基板の厚さは特に制限がなく、板状でもフィルム状でもよい。またその形状は円形やカード状でもよく、その大きさには特に制限はない。つまり一般の光ディスクという円盤状のものに限定されるものではなく、光カードやテープ状あるいはシート状の記録媒体でもよい。また本発明の透明基板には、記録および読み出しの際の位置制御のための案内溝やアドレス信号や各種マーク等のプレフォーマット用の凹凸を通常有しているが、これらの凹凸は前記したような熱可塑性樹脂を成形（射出成形、圧縮成形）する際にスタンパーなどを用いて付与する方法が好ましいが、フォトポリマー樹脂を用いるいわゆる2P法によっても行なうことができる。

【0046】本発明の案内溝の形状については特に制限はなく、矩形、台形、U字形であってもよい。また案内溝の寸法については、記録膜材料の種類および組合せ等により最適値はそれぞれ異なるが、平均溝幅（溝深さの1/2の位置の幅）が0.3~0.6ミクロン、また溝深さが800~1200オングストロームの範囲が好ましい。

【0047】本発明の光記録媒体において、フタロシアニン系化合物を含有する記録層を透明基板上に形成するには、ドライプロセス、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法によっても可能であるが、ウェットプロセス、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコート法あるいはLB（ラングミュア-ブロッジェット）法によっても可能である。本発明の光記録媒体は、汎用の有機溶媒、例えば、アルコール系、ケトン系、セロソルブ系、ハロゲン化炭化水素系、フロン系溶媒等に溶解するため、生産性および記録層の均一性からスピンコート法により形成する方法が好ましい。

【0048】このように、いわゆる塗布法で形成する場合には、必要に応じて高分子バインダーを加えてもよい。高分子バインダーとしてはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ニトロセルロース、フェノール樹脂などが挙げられるがこれらに限られるものではない。高分子バインダーの混合比としては特に制限はないが、フタロシアニン系化合物に対して30重量%以下が好ましい。

【0049】記録層の最適厚みは、記録材料の種類および組合せにより異なるため特に制限はなく、500~3000オングストロームが好ましく、さらに1000~

## 22

2500オングストロームが最適範囲である。

【0050】透明基板／記録層／反射層／保護層からなるコンパクトディスク対応またはコンパクトディスクROM対応の追記型光記録媒体の場合には、反射膜素材としては、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、スズ等の金属およびこれらを主成分とした合金、MgO、ZnO、SnO等の金属酸化物、SiN<sub>4</sub>、AlN、TiN等の窒化物等が挙げられるが、絶対反射率が高く安定性に優れている点から金が最適である。このように、反射層素材としては金が最適であるが、金は高価であるため、安価な追記型光ディスクを得ることが困難となる問題点がある。この問題点を解決する目的で、金の厚みを最小限に小さくし、不足分を他の金属、金属酸化物（例えば、アルミニウム、銀、ZnO等）で補うような積層膜を反射膜に用いることも可能である。なお、この場合、絶対反射率を金単独とほぼ同等にするためには、積層する下層（記録層に接する層）の金の膜厚は最低200オングストローム以上必要であり、反射層の厚みは800~2500オングストロームが最適である。また場合によっては有機系の高反射膜を使用することもできる。このような反射層の成膜方法としては、ドライプロセス例えば真空蒸着法、スパッタリング法が最も好ましいが、これに限られるものではない。反射層の最適厚みについては、特に制限はないが400~1300オングストロームの範囲が好ましい。

【0051】さらに反射層の上より、ディスクの化学的劣化（例えば酸化、吸水等）および物理的劣化（傷、けずれ等）を防ぐ目的でディスクを保護するための保護層を設ける。保護層用の材料としては、紫外線硬化型樹脂を用いて、スピンコートにより塗布し、紫外線照射により硬化させる方法が好ましいがこれに限られるものではない。保護層の最適な厚みについては、薄い場合には、保護の効果が低下し、厚い場合には樹脂の硬化時の収縮によりディスクのそり等の機械特性の悪化の原因になるため、2~20ミクロンの範囲で形成することが好ましい。

【0052】ディスク形態は、記録後CDあるいはCD-ROMとして機能する必要があるため、CDあるいはCD-ROMの規格（レッドブック）およびR-CDの規格（オレンジブック）に準拠していることが好ましい。

【0053】

【実施例】以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限られるものではない。はじめに、本発明で使用されるフタロシアニン系化合物の製造法について説明する。

【0054】製造例1：フタロシアニン系化合物（a）の製造

o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物（a）7.8部および四塩

23

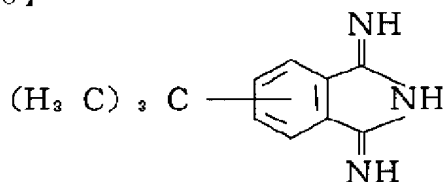
化ケイ素5.0部を加え、160～170℃で3時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末6.0部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で攪拌した後、氷水600部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末5.5部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0055】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン5.5部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱攪拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、エチルアミン30部を加え、60～70℃で5時間加熱攪拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン4.8部を得た。

【0056】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン4.8部をピリジン300部に攪拌溶解した後、塩化アセチル48部を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(a)5.0部を得た。

【0057】インドリン化合物(a)

【化16】



24

\*【0058】製造例2：フタロシアニン系化合物(b)の製造

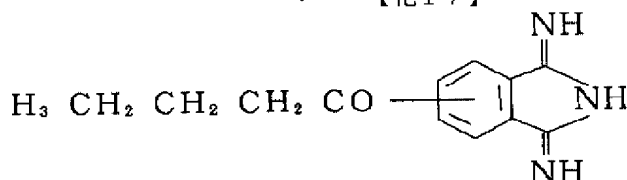
o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物(b)7.8部および四塩化ケイ素5.0部を加え、160～170℃で3時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末5.8部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で攪拌した後、氷水600部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末5.0部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0059】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン5.0部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱攪拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、ジ-n-ブチルアミン30部を加え、60～70℃で5時間加熱攪拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン4.5部を得た。

【0060】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン4.5部をピリジン300部に攪拌溶解した後、2-エチルヘキサン酸クロリド45部を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(b)4.0部を得た。

【0061】インドリン化合物(b)

【化17】



【0062】製造例3：フタロシアニン系化合物(c)の製造

o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物(c)7.8部および四塩化ケイ素5.0部を加え、160～170℃で3時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末6.5部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で攪拌した後、氷水600部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末6.3部を得た。この粉末はFD-MS分析の※50

※結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

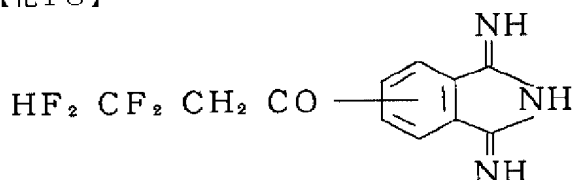
【0063】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン6.3部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱攪拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、ジエチルアミノプロピルアミン30部を加え、60～70℃で5時間加熱攪拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン

5. 8部を得た。

【0064】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン5. 8部をピリジン300部、トリ-n-ブチルアミン40部に攪拌溶解した後、無水トリフルオロ酢酸58部を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(c)5. 2部を得た。

【0065】インドリン化合物(c)

【化18】



【0066】製造例4：フタロシアニン系化合物(d)の製造

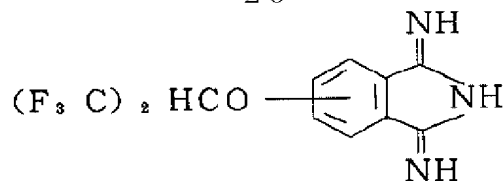
o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物(d)7. 8部および四塩化ケイ素5. 0部を加え、160~170℃で3時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末4. 8部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で攪拌した後、氷水600部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末4. 6部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0067】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン4. 6部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱攪拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、ジ(ペンタフルオロエチル)アミン30部を加え、60~70℃で5時間加熱攪拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン4. 0部を得た。

【0068】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン4. 0部をピコリン300部に攪拌溶解した後、ヘptaフルオロ-n-酪酸クロリド40部を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(d)3. 7部を得た。

【0069】インドリン化合物(d)

【化19】



【0070】製造例5：フタロシアニン系化合物(e)の製造

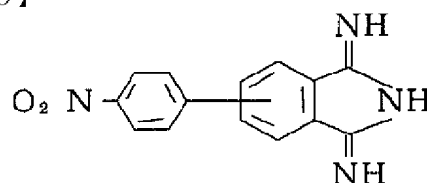
キノリン60部に、インドリン化合物(e)7. 8部および四塩化ケイ素5. 0部を加え、160~170℃で3時間加熱攪拌後、冷却し、メタノール1200部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末6. 6部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で攪拌した後、氷水6000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末6. 3部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0071】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン6. 3部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱攪拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、シクロヘキシルアミン30部を加え、60~70℃で5時間加熱攪拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン5. 9部を得た。

【0072】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン5. 9部をピコリン300部に攪拌溶解した後、3, 3, 4, 4-テトラフルオロ酪酸クロリド59部を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(e)4. 9部を得た。

【0073】インドリン化合物(e)

【化20】



【0074】製造例6：フタロシアニン系化合物(f)の製造

スルホラン60部に、インドリン化合物(f)7. 8部および四塩化ケイ素5. 0部を加え、160~170℃で3時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶

27

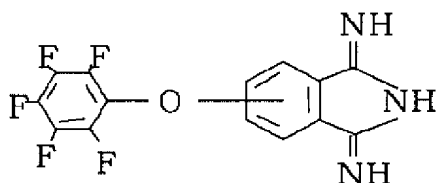
液で洗浄乾燥して緑色の粉末5.4部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で撹拌した後、氷水6000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末5.1部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0075】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン5.1部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱撹拌後、塩化チオニル15部を加え、さらに2時間100℃で加熱撹拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、ジ(トリフルオロメチルフェニル)アミン30部を加え、60～70℃で5時間加熱撹拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式〔3〕に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン4.8部を得た。

【0076】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン4.8部をピリジン300部に撹拌溶解した後、m-トリフルオロメチル安息香酸クロリド48部を加え、120℃で3時間加熱撹拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(f)4.5部を得た。

【0077】インドリン化合物(f)

【化21】



【0078】製造例7：フタロシアニン系化合物(g)の製造

o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物(g)7.8部および塩化第一すず5.0部を加え、160～170℃で3時間加熱撹拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末7.0部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で撹拌した後、氷水6000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末6.8部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシスズフタロシアニンであることが確認された。

【0079】上記で得られたジヒドロキシスズフタロシアニン6.8部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱撹拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール

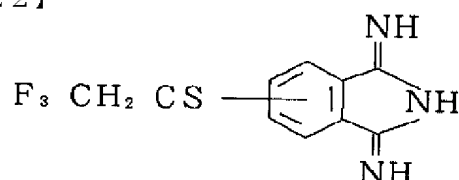
28

ル100部で希釈、十分に分散させた後、N-エチルアニリン30部を加え、60～70℃で5時間加熱撹拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式〔3〕に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシスズフタロシアニン6.2部を得た。

【0080】上記で得られたジヒドロキシスズフタロシアニン6.2部をピリジン300部に撹拌溶解した後、p-ニトロ塩化ベンゾイル60部を加え、120℃で3時間加熱撹拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(g)6.0部を得た。

【0081】インドリン化合物(g)

【化22】



【0082】製造例8：フタロシアニン系化合物(h)の製造

キノリン60部に、インドリン化合物(h)7.8部および塩化第一すず5.0部を加え、160～170℃で3時間加熱撹拌後、冷却し、メタノール1200部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末6.3部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で撹拌した後、氷水6000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末6.0部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシスズフタロシアニンであることが確認された。

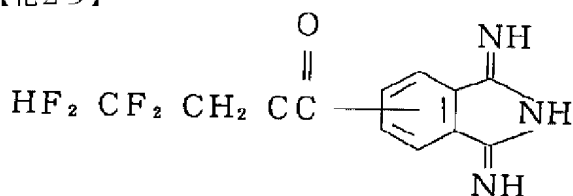
【0083】上記で得られたジヒドロキシスズフタロシアニン6.0部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱撹拌後、塩化チオニル15部を加え、さらに2時間100℃で加熱撹拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、2-アミノピリジン30部を加え、60～70℃で5時間加熱撹拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式〔3〕に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシスズフタロシアニン5.5部を得た。

【0084】上記で得られたジヒドロキシスズフタロシアニン5.5部をピコリン300部に撹拌溶解した後、フェニルアセチルクロリド55部を加え、120℃で3時間加熱撹拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(h)5.3部を得た。

29

【0085】インドリン化合物(h)

【化23】



【0086】製造例9：フタロシアニン系化合物(i)の製造

o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物(i)7.8部および四塩化ケイ素5.0部を加え、160~170℃で3時間加熱撹拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末5.9部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で撹拌した後、氷水600部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して緑色の粉末5.6部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシシリコンナフタロシアニンであること

10

\*

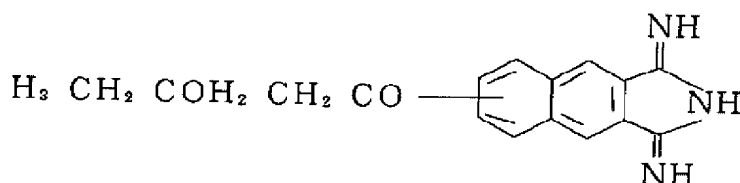
30

※【0087】上記で得られたジヒドロキシシリコンナフタロシアニン5.6部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱撹拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、ジエタノールアミン30部を加え、60~70℃で5時間加熱撹拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンナフタロシアニン5.2部を得た。

【0088】上記で得られたジヒドロキシシリコンナフタロシアニン5.2部をピリジン300部に撹拌溶解した後、3-メチルー3-ニトロ酪酸クロリド52部を加え、120℃で3時間加熱撹拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(i)5.0部を得た。

【0089】インドリン化合物(i)

【化24】



【0090】製造例10：フタロシアニン系化合物(j)の製造

o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物(j)7.8部および塩化第一すず5.0部を加え、160~170℃で3時間加熱撹拌後、冷却し、5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末6.6部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で撹拌した後、氷水600部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して緑色の粉末6.5部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシルズナフタロシアニンであることが確

30

40

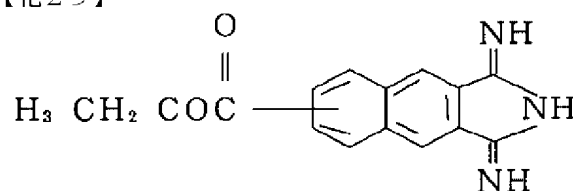
【0091】上記で得られたジヒドロキシルズナフタロシアニン6.5部をクロロスルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱撹拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、ベンジルメチルアミン30部を加え、60~70℃で5時間加熱撹拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシルズナフタロシアニン6.1部を得た。

※50

※【0092】上記で得られたジヒドロキシルズナフタロシアニン6.1部をピリジン300部に撹拌溶解した後、3,3,3-トリクロロプロピオン酸クロリド60部を加え、120℃で3時間加熱撹拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(j)5.7部を得た。

【0093】インドリン化合物(j)

【化25】



【0094】製造例11：フタロシアニン系化合物(k)の製造

o-ジクロロベンゼン50部、トリ-n-ブチルアミン25部に、インドリン化合物(c)3.9部、インドリン化合物(k)3.9部および四塩化ケイ素5.0部を加え、160~170℃で3時間加熱撹拌後、冷却し、



## 31

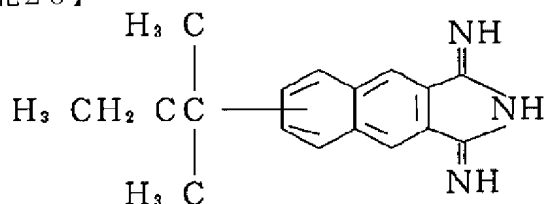
5%塩酸水1000部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末5.9部を得た。この粉末を濃硫酸300部に溶解し、3時間室温で攪拌した後、氷水6000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して緑色の粉末5.5部を得た。この粉末はFD-MS分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体であることが確認された。

【0095】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体5.5部をクロロ10 スルホン酸80部に溶解し、100℃で3時間加熱攪拌後、氷水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール100部で希釈、十分に分散させた後、ジ-n-ブチルアミン30部を加え、60~70℃で5時間加熱攪拌後、冷却し、水3000部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体5.1部を得た。

【0096】上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体5.1部をピリジ20 ジン300部に攪拌溶解した後、塩化アセチル50部を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。冷却後、反応液を5%塩酸水3000部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(k)5.0部を得た。

【0097】インドリン化合物(k)

【化26】



【0098】実施例1

深さ1200オングストローム、幅0.50μm、ピッチ1.6μmの案内溝を有する厚さ1.20mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(a)を2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに50mg/mlの濃度で溶解し、0.2μmのフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピナーにより1300オングストロームの記録層を形成した。

【0099】次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み800オングストロームに形成した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を5μm設けて光ディスクを作成した。このようにして作成した光ディスクの反射率は73%であった。このようにして作成した光ディスクを用い、波長785nmの半導体レーザーを使用して線速度1.4m/secで、E

## 32

FM-CDフォーマット信号を記録したところ、最適記録レーザーパワーが7.5mWで記録が可能であった。次に、この信号をCDプレーヤーによりレーザーパワー0.5mWで再生を行なったところ、得られた信号は良好であり、市販のCDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

【0100】実施例2

深さ1500オングストローム、幅0.52μm、ピッチ1.6μmの案内溝を有する厚さ1.20mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(b)をジアセトンアルコールに60mg/mlの濃度で溶解し、0.2μmのフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピナーにより1450オングストロームの記録層を形成した。次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み500オングストロームに形成した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を5μm設けて光ディスクを作成した。

【0101】このようにして作成した光ディスクの反射率は75%であった。このようにして作成した光ディスクを用い、波長785nmの半導体レーザーを使用して線速度1.4m/secで、EFM-CDフォーマット信号を記録したところ、最適記録レーザーパワーが7.2mWで記録が可能であった。次に、この信号をCDプレーヤーによりレーザーパワー0.5mWで再生を行なったところ、得られた信号は良好であり、市販のCDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

【0102】実施例3

深さ1250オングストローム、幅0.48μm、ピッチ1.6μmの案内溝を有する厚さ1.20mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(c)をエチルセロソルブに50mg/mlの濃度で溶解し、0.2μmのフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピナーにより1720オングストロームに記録層を形成した。次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み500オングストロームに形成した。

【0103】さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を5μm設けて光ディスクを作成した。このようにして作成した光ディスクの反射率は71%であった。このようにして作成した光ディスクを用い、波長785nmの半導体レーザーを使用して線速度1.4m/secで、EFM-CDフォーマット信号を記録したところ、最適記録レーザーパワーが7.8mWで記録が可能であった。次に、この信号をCDプレーヤーによりレーザーパワー0.5mWで再生を行なったところ、得られた信号は良好であり、市販のCDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

【0104】実施例4~9

## 33

深さ1250オングストローム、幅0.48 $\mu$ m、ピッチ1.6 $\mu$ mの案内溝を有する厚さ1.20mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(d)~(h)、(k)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに50mg/mlの濃度で溶解し、0.2 $\mu$ mのフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピンコーターにより1300オングストロームの記録層を形成した。

\*

【表1】

実施例	フタロシアニン系化合物	反射率(%)	最適記録レーザーパワー(mW)
4	(d)	77	6.6
5	(e)	70	7.4
6	(f)	68	7.9
7	(g)	72	7.1
8	(h)	75	6.8
9	(k)	74	7.5

## 【0107】実施例10

深さ800オングストローム、ピッチ1.6 $\mu$ mの案内溝を有するポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(i)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに2.0重量%の濃度で溶解し、0.2 $\mu$ mのフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピンコーターにより800オングストロームの記録層を形成した。

【0108】このようにして作成した記録層の最大吸収波長は775nmであり、780nmの波長の光に対する反射率は45%であった。得られた記録媒体をターンテーブル上に取り付け、1800rpmで回転させながら1.0 $\mu$ mに収束した780nmの半導体レーザー光を5.0mW、8MHzで照射して記録を行なった。記録を行なった記録媒体表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なピットの形成が認められた。また、この記録媒体に780nm、0.4mWの半導体レーザー光を照射し、反射光の検出を行なったところ、C/N比が55dBであった。

## 【0109】実施例11

深さ800オングストローム、ピッチ1.6 $\mu$ mの案内溝を有するポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(j)をエチルセロソルブに2.0重量%の濃度で溶解し、0.2 $\mu$ mのフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピンコーターにより1000オングストロームの記録層を形成した。

【0110】このようにして作成した記録層の最大吸収波長は770nmであり、780nmの波長の光に対す

## 34

\*【0105】次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み500オングストロームに形成した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を5 $\mu$ m設けて光ディスクを作成した。このようにして作成した光ディスクの反射率および実施例1と同様の方法で記録、再生を行なった場合の最適記録レーザーパワーを表1に示す。

【0106】

※る反射率は38%であった。得られた記録媒体をターンテーブル上に取り付け、1800rpmで回転させながら1.0 $\mu$ mに収束した780nmの半導体レーザー光を5.0mW、8MHzで照射して記録を行なった。記録を行なった記録媒体表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なピットの形成が認められた。また、この記録媒体に780nm、0.4mWの半導体レーザー光を照射し、反射光の検出を行なったところ、C/N比が49dBであった。

## 【0111】比較例

深さ1200オングストローム、幅0.50 $\mu$ m、ピッチ1.6 $\mu$ mの案内溝を有する厚さ1.20mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(1)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに50mg/mlの濃度で溶解し、0.2 $\mu$ mのフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピンコーターにより1300オングストロームの記録層を形成した。

【0112】次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み800オングストロームに形成した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を5 $\mu$ m設けて光ディスクを作成した。このようにして作成した光ディスクを用い、波長785nmの半導体レーザーを使用して線速度1.4m/secで、EFM-CDフォーマット信号を記録したところ、最適記録レーザーパワーが9.5mWで記録が可能であった。次に、この信号をCDプレーヤーによりレーザーパワー

35

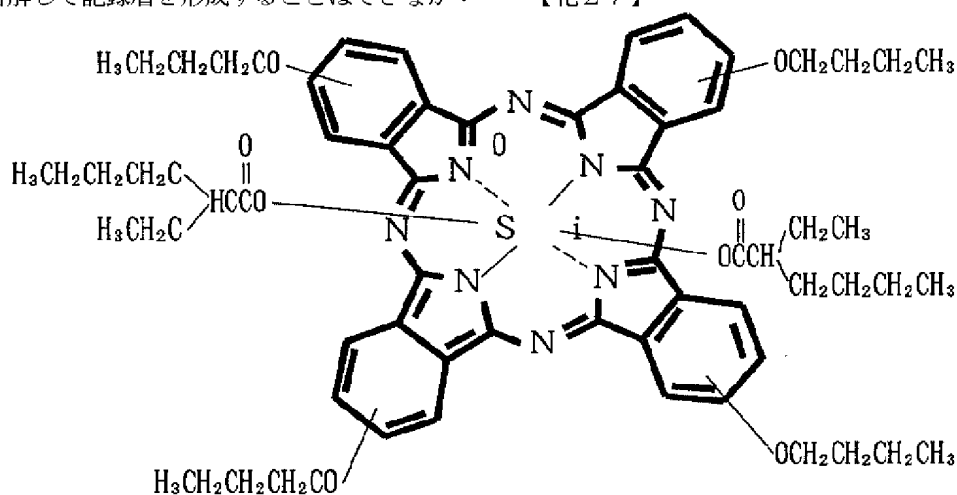
0.5 mWで再生を行なったが、良好な信号波形が得られず市販のCDプレーヤーで再生することはできなかった。

【0113】フタロシアニン系化合物(1)についてはスルホンアミド基を有していないために、対応するスルホンアミド基を有するフタロシアニン系化合物(b)と比較して溶解性が低く、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールに溶解して記録層を形成することはできな\*

36

かった。またスルホンアミド基の効果による吸収波長の長波長化がないため、記録レーザーの発振波長域の吸収が不足しており、オレンジブックに準拠したレーザーパワーでの記録ができなかった。さらに再生の信号波形も悪く、市販のCDプレーヤーで再生することはできなかった。

【0114】フタロシアニン系化合物(1)  
【化27】



【0115】

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、以上のような構\*

※成によりなり、化学的、物理的に安定で、レーザー光線  
で高感度で記録再生できる特徴を有する。

**PAT-NO:** JP405177949A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05177949 A  
**TITLE:** DIRECT-READ-AFTER-WRITE  
OPTICAL RECORDING MEDIUM  
**PUBN-DATE:** July 20, 1993

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
SATO, TAKESHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TOYO INK MFG CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP03359996  
**APPL-DATE:** December 27, 1991

**INT-CL (IPC):** B41M005/26 , G11B007/24

**US-CL-CURRENT:** 369/18

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To enable recording and reading out in high sensitivity with laser beams to be carried out chemically physically stably by a method wherein a direct-read-after-write optical recording medium is formed by providing a recording layer containing a specific phthalocyanine compound on a substrate.

CONSTITUTION: A specific quantity of at least one kind of phthalocyanine compound as give by the formula I is dissolved in a suitable organic solvent to prepare a spreading solution for a recording layer. The solution for recording layer is spread on a base material such as glass, a plastic film, etc., dried to provide a recording layer, and a direct-read-after-write optical recording medium is obtained. In order to improve further stability of light fastness, atmosphere resistance, etc., of the recording layer and stability of repetitive reading out, in the recording layer can be mixed an oxygen quencher, ultraviolet absorbent, etc. Further, the direct-read-after-write recording medium should be preferably composed of a transparent substrate/a recording layer/a reflecting layer/a protective layer. The obtained optical recording medium is chemically physically stable, and will be able to be recorded and read out in high sensitivity with laser beams.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio